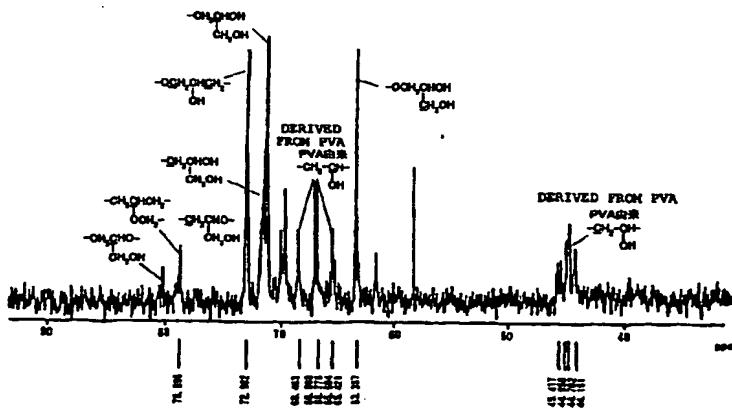


PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C08F 8/00, C08L 29/04, C08K 3/00, H01B 1/06, H01M 10/40, 4/62, 4/04		A1	(11) 国際公開番号 WO00/56780
			(43) 国際公開日 2000年9月28日(28.09.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01733</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月22日(22.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/78086 1999年3月23日(23.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） 日清紡績株式会社(NISSHINBO INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番11号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者；および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 畠紀美代(HATA, Kimiko)(JP/JP) 佐藤貴哉(SATO, Takaya)(JP/JP) 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 小島隆司, 外(КОЛМА, Takashi et al.) 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: POLYMER, BINDER RESIN, COMPOSITION FOR IONICALLY CONDUCTIVE POLYMER ELECTROLYTE, AND SECONDARY BATTERY</p> <p>(54) 発明の名称 高分子化合物、バインダー樹脂、及びイオン導電性高分子電解質用組成物並びに二次電池</p> <p>(57) Abstract A novel polymer which is a polymer having polyvinyl alcohol units and an average degree of polymerization of 20 or higher and in which part or all of the hydroxyl groups contained in the polyvinyl alcohol units have been replaced with an oxyalkylene-containing group having an average molar degree of substitution of 0.3 or higher; a binder resin comprising the polymer; an ionically conductive polymer electrolyte composition combining high ionic conductivity and high tackiness; and a secondary battery.</p>			



(57)要約

ポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物の上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる新規な高分子化合物、該高分子化合物からなるバインダー樹脂、及び高いイオン導電性と高い粘着性を備えているイオン導電性高分子電解質用組成物並びに二次電池を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FIR フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK ハンガリー
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジ蘭
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドavia	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR テルコ
BY ブラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IST アイスランド	NE ニジェール	YU ユーロスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KPP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

高分子化合物、バインダー樹脂、及びイオン導電性高分子電解質用組成物並びに二次電池

5 技術分野

本発明は、新規な高分子化合物、該高分子化合物からなるバインダー樹脂及び高いイオン導電性と粘着性を有する高分子電解質用組成物並びに二次電池に関する。

10 背景技術

従来より、二次電池等の電解質には、主として水、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフランなどの室温付近以上の温度で液体の低分子物質が用いられていた。特にリチウム系の電池では、蒸発、引火、燃焼しやすい低分子有機系液体電解質が用いられることが多く、長期間の安定性を確保するためには電池外装に金属缶を使用して、容器の気密性を上げる必要があり、このため、低分子有機系液体電解質を用いた電気素子及び電子素子はその重量が重くなり、しかも製造工程が煩雑になるという欠点があった。

一方、電解質として高分子を使用すると、揮発性が極めて小さく、蒸発し難い電解質が得られる上に、十分に分子量の大きな高分子電解質は室温以上の温度で流動性を示さない、いわゆる固体電解質としても使用し得、イオン導電性塩を溶解する溶媒の役目と、電解質を固体化する役目とを担えるという利点がある。

このような高分子電解質としては、1978年にフランスのグリノーブル大学のアルモンドらが、固体のポリエチレンオキシドに過塩素酸リチウムが溶解することを見出し、分子量2000程度のポリエチレンオキシドに1Mのリチウム塩を溶かした場合、室温で 10^{-7} S/cm程度のイオン導電性を示すことを報告している。また他のグループが、室温下で液体の分子量200程度のポリエチレンオキシドに

、 1 M のリチウム塩を溶かした場合、室温で $10^{-4}\sim 10^{-5}\text{ S/cm}$ 程度のイオン導電性を示すことを報告しており、ポリエチレンオキシドのようなイオン導電性塩を溶解する能力を有する高分子物質は、電解質として機能することが知られている。

その後、ポリエチレンオキシド類縁ポリマーを中心として、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリウレタン、ポリエステルなど多岐にわたる高分子物質について類似の研究が行われている。

ところで、最もよく研究されているポリエチレンオキシドは、上述したようにイオン導電性塩を溶解する能力が高いポリマーであるが、反面、半結晶性ポリマーであり、多量の金属塩を溶解させると、これら金属塩が高分子鎖間に擬架橋構造を形成し、ポリマーが結晶化し、そのためイオン導電性は予期した値よりかなり低いものとなる。

ポリエチレンオキシドのような直鎖状ポリエーテル系高分子マトリックス中に溶解したイオン導電体は、高分子マトリックス中のアモルファス（無定形）領域内を高分子鎖の局所的なセグメント運動に伴つて移動する。このような擬架橋構造ができるとイオン導電性を担うカチオンが高分子鎖によって強く配位を受け、その移動性が著しく低下するために、導電性も低下する。このポリマー鎖の局所的な運動はブラウニアン運動（Brownian motion）と呼ばれている。

それ故、イオン導電性高分子電解質のマトリックス高分子としてポリエチレンオキシドのような直鎖状ポリエーテル系高分子を選択することは得策ではない。

実際、今までの報告においても、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミンなどの直鎖状高分子のみからなるイオン導電性高分子電解質は、室温におけるイオン導電性が 10^{-7} S/cm 程度、高くてもせいぜい 10^{-6} S/cm 程度である。

このように高い導電性を有するイオン導電性高分子電解質を得るために、マトリックス高分子内にイオン導電体が移動しやすいアモル

ファス（無定形）領域を多く存在させると共に、イオン導電性塩を高濃度に溶解させても結晶化しない分子設計が必要である。

かかる方法の一つとして、ポリエチレンオキシドに分岐構造を導入する試みが提案されている（緒方直哉ら、繊維学会誌、P 52～57, 5, 1990年）。この提案によれば、高いイオン導電性（室温で約 10^{-4} S/cm）を有するポリエチレンオキシド誘導体のイオン導電性高分子固体電解質を合成することができるが、ポリマーの合成方法が極めて煩雑であるため製品化されるには至っていない。

一方、本発明者は、先に、セルロース等の天然高分子物質にポリオキシアルキレンの分岐鎖を導入すると共に、その末端水酸基を適当な置換基で封鎖することにより、高いイオン導電性を有する高分子電解質用ポリマーが得られること、また、そのポリマーを使用することにより、強度に優れ、かつ高い導電性を有する固体高分子電解質が得られることを報告している（特開平8-225626号公報、特開平9-50824号公報）。

しかしながら、上記セルロース等の天然高分子物質にポリオキシアルキレンの分岐鎖を導入した固体高分子電解質は、（1）高分子鎖（主鎖）単位当たりの分子量が大きいために、単位重量当たりのイオン導電性塩が溶解し、移動するポリオキシアルキレン部分の分率をこれ以上高くすることが困難であること、（2）粘着性がやや劣る傾向があること、などの問題がある。

発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、新規な高分子化合物、該高分子化合物からなるバインダー樹脂及び高いイオン導電性と高い粘着性を備え、フィルム電池等の固体高分子電解質として好適なイオン導電性高分子電解質用組成物並びにこれらから構成される二次電池を提供することを目的とする。

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、高分

子電解質用ポリマーにおいてイオン導電性をより高めるためには、高分子電解質用ポリマーの単位重量当たりのイオン導電性塩が溶解し得るポリオキシアルキレン部分の導入割合を上げることが効果的であることを知見した。

即ち、従来のセルロース等の天然高分子物質にポリオキシアルキレンの分岐鎖を導入する場合、例えば、セルロースユニット当たり 10 モル単位長のポリオキシエチレン基を導入する場合には、

セルロースの繰り返し単位の分子量 ($C_6H_{10}O_5$) = 162
10 モルのポリオキシエチレン基の分子量

$$[(CH_2CH_2O)_{10} - H] = 441$$

であるから、セルロース誘導体の単位重量当たりに占めるイオン導電性塩が溶解する部分であるポリオキシエチレン基の分率（ポリオキシエチレン分率）は、

ポリオキシエチレン分率

$$= 441 / (441 + 161) = 0.733$$

となる。

これに対し、セルロース等の天然高分子物質よりユニット分子量が小さい高分子化合物、例えばポリビニルアルコール（PVA）を主鎖に用いると、

PVA の繰り返し単位の分子量 ($CH_2CH(OH)$) = 44
10 モルのポリオキシエチレン基の分子量

$$[(CH_2CH_2O)_{10} - H] = 441$$

であるから、

ポリオキシエチレン分率

$$= 441 / (441 + 44) = 0.909$$

となり、ポリオキシエチレン分率が上がるため、より沢山のイオン導電性塩を溶解させることができると共に、分子中にイオンが移動するポリオキシエチレン部分が多くなるので、イオン移動がしやすくなり、その結果、高いイオン導電性を実現できることを知見した。

一方、フィルム電池等を固体高分子電解質を用いて組立てる場合、この固体高分子電解質は電池のバインダー成分としても使われるため、高いイオン導電性と同時に、粉体状の電池活物質を結合する機能、即ち、粘着性が必要とされる。また一般的に、固体高分子電解質を用いたフィルム電池は、正極／固体電解質／負極の構成をとり、この正極／固体電解質／負極のコンポジットを巻き込んで缶に納める円筒型電池と異なり、フィルム電池では巻き込み圧がかからないため、正極／固体電解質間、固体電解質／負極間に圧力がかからず、正極及び負極と固体電解質間とが離れやすくなってしまっており、正極と負極の間に配される固体電解質には、電解質としての役割以外に正負両極を強固に接着する機能、つまり、粘着性が必要となる。

そして、これらの点に鑑み、本発明者が更に銳意検討を進めた結果、分子中に下記一般式（1）で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物の上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物、好ましくはこの高分子化合物の分子中の水酸基の一部又は全部が更にハロゲン原子、炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基、アシル基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アルキルアミノ基及びリン原子を有する基から選ばれる1種又は2種以上の一価の置換基によって封鎖されてなる高分子化合物が、オキシアルキレン分率が高いために、多くのイオン導電性塩を溶解できる能力を有すると共に、分子中にイオンが移動するオキシアルキレン部分が多くなるので、イオン移動がしやすくなり、その結果、高いイオン導電性を発現できると共に、高い粘着性を備え、バインダー成分としての役割、正負極を強固に接着する機能を十分発揮し得、この高分子化合物からなるバインダー樹脂にイオン導電性塩を高濃度に溶解させた組成物が、フィルム電池等の固体高分子電解質として最適なものであることを見出し、本発明をなすに至った。

従って、本発明は、

第1に、分子中に下記一般式(1)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなることを特徴とする高分子化合物、



(式中、nは20以上の数を示す。)

第2に、上記高分子化合物からなるバインダー樹脂、

10 第3に、上記高分子化合物とイオン導電性塩とを主成分とするイオン導電性高分子電解質用組成物、及び

15 第4に、正極と、負極と、固体高分子電解質層とから構成される二次電池において、上記固体高分子電解質層として上記イオン導電性高分子電解質用組成物を用い、この層を正極と負極との間に介在させることを特徴とする二次電池
なることを特徴とする二次電池
を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例1のジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールの¹³C-NMRスペクトルである。

図2は、実施例15の組成物(複合体)の広角X線図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明につき、更に詳しく述べる。

25 本発明の高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上、好ましくは30以上、更に好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水

酸基の一部又は全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。なお、上記平均重合度の上限は 2000 以下、特に 200 以下であることが好ましい。また、ここでの平均重合度は数平均重合度である。重合度があまりに高い高分子化合物は、粘度が高くなりすぎ、取り扱いが難しくなるので、好ましい重合度の範囲は 20 ~ 500 量体である。

ここで、上記ポリビニルアルコール単位は、本発明の高分子化合物の主鎖を構成し、下記一般式（1）で示されるものである。



上記式（1）において、n は 20 以上、好ましくは 30 以上、更に好ましくは 50 以上であり、また、その上限は 2000 以下、特に 200 以下であることが好ましい。

本発明のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記平均重合度範囲を満たし、かつ分子中のポリビニルアルコール単位の分率が 98 モル% 以上のホモポリマーが好適であるが、特に制限されず、上記平均重合度範囲を満たし、かつポリビニルアルコール分率が好ましくは 60 モル% 以上、より好ましくは 70 モル% 以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、
ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ（エチレンビニルアルコール）、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコールなどを用いることができる。

本発明の高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度 0.3 以上のオキシアルキレン含有基（なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい）で置換されているものであり、好

ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されていることが好ましい。

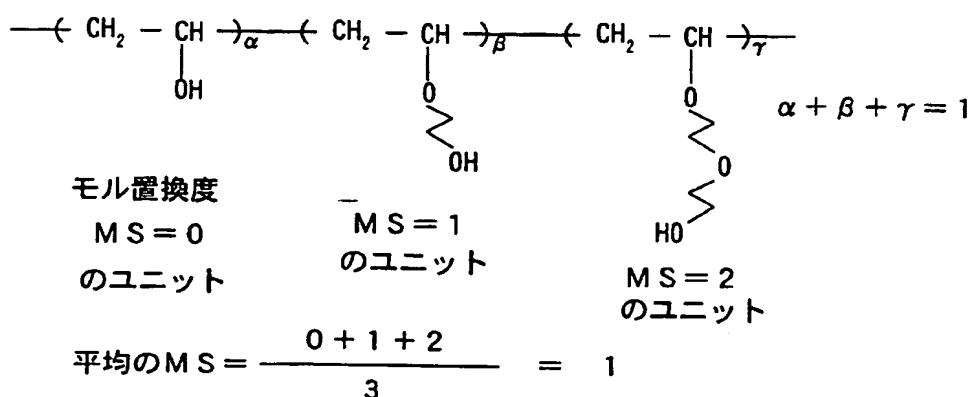
なお、平均のモル置換度(MS)は、仕込み重量と反応生成物の重量を正確に測定することで算出できる。例えば、PVA 10 g をエチレンオキシドと反応させ、得られたPVA誘導体の量が15 g であった場合を考える。PVAの単位は- $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}))_n$ -であるから、単位分子量は44である。一方、反応生成物であるPVA誘導体は、- $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}))_n$ -の-OH基が-O- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ -H基になったものであるから、その単位分子量は $44 + 44n$ である。従って、反応に伴う重量增加分は $44n$ に相当するので、下記の通りとなる。

$$\frac{\text{PVA}}{\text{PVA誘導体}} = \frac{44}{44 + 44n} = \frac{10\text{ g}}{15\text{ g}}$$

$$440 + 440n = 660$$

$$n = 0.5$$

それ故、上記の例ではMS = 0.5と計算できる。なお、この値はあくまで平均のモル置換度を表しているにすぎない。即ち、未反応のPVA単位の量や反応によって導入されたオキシエチレン基の長さは特定できない。

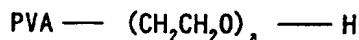


ここで、上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物に才

キシアルキレン含有基を導入する方法としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物にエチレンオキシド等のオキシラン化合物を反応させる方法、又は、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物に水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物を反応させる方法が挙げられる。

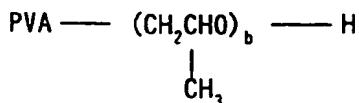
上記①の方法では、オキシラン化合物としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びグリシドールから選ばれる1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

この場合、エチレンオキシドを反応させれば、下記式で示されるようにオキシエチレン鎖が導入される。



[但し、 $a = 1 \sim 10$ 、特に $1 \sim 5$ が好ましい。]

また、プロピレンオキシドを反応させれば、通常、下記式で示されるようにオキシプロピレン鎖が導入される。

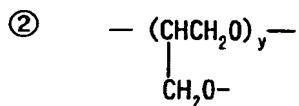
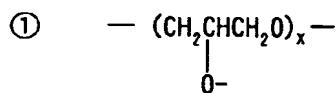
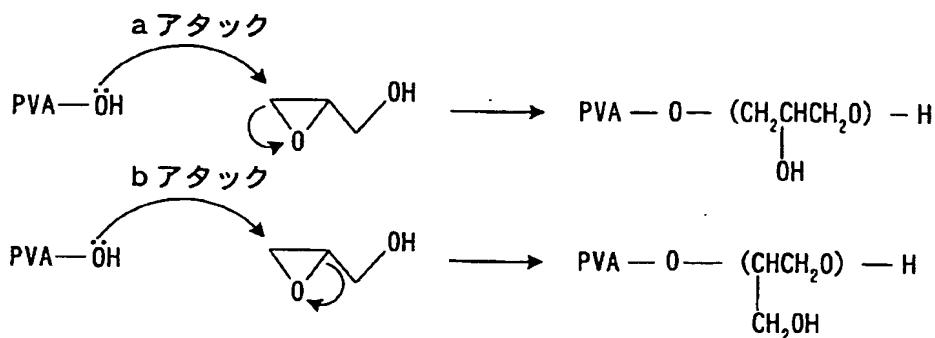


15

[但し、 $b = 1 \sim 10$ 、特に $1 \sim 5$ が好ましい。]

更に、グリシドールを反応させれば、下記式で示されるように2つの分岐鎖①、②が導入される。

PVAの水酸基とグリシドールの反応は、aアタックとbアタックの2種が考えられる。1つのグリシドールが反応すると、新しく2つの水酸基が生じ、その水酸基が再びグリシドールと反応する。その結果、PVA単位の水酸基上に下記①、②の2つの分岐鎖が導入される。



なお、 $x + y$ の値は 1 ~ 10 が好ましく、より好ましくは 1 ~ 5 である。 x と y の量比は特に規定されないが、一般には $x : y = 0.4 : 0.6 \sim 0.6 : 0.4$ の範囲に入る場合が多い。

ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と上記のオキシラン化合物との反応は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、種々のアミン化合物などの塩基性触媒を用いて行うことができる。

具体的には、ポリビニルアルコールとグリシドールとの反応を例にとって説明すると、反応容器内に溶媒とポリビニルアルコールを仕込む。この場合、必ずしもポリビニルアルコールが溶媒に溶解する必要はなく、均一に溶けていても、或いはポリビニルアルコールが溶媒に懸濁状態であっても構わない。この溶液に所定量の塩基性触媒、例えば水酸化ナトリウムの水溶液を添加して暫く攪拌した後、溶媒で希釈したグリシドールを添加する。所定温度で所定時間反応させた後、ポリビニルアルコールを取り出す。ポリビニルアルコールが溶解していない場合は、グラスフィルターなどを用いて濾別する。また、溶解し

ている場合は、アルコールなどを注下して沈殿させ、その沈殿をグラスフィルターなどを用いて濾別する。精製は、水に溶解して中和し、イオン交換樹脂を通すか、透析を行い、凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得ることができる。

5 なお、ポリビニルアルコールとオキシラン化合物との反応比は、モル比で好ましくは1：10、より好ましくは1：20である。

また、②の水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物は、下記一般式（2）で示されるものを用いることができる。



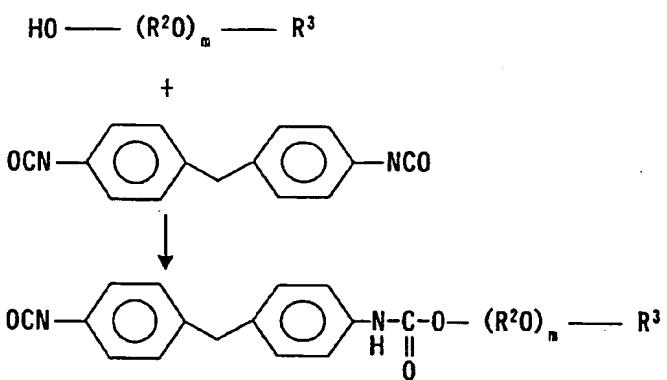
式（2）中、Aは水酸基との反応性を有する一価置換基であり、例えばイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボン酸塩化物基、エステル基、アミド基、フッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、ケイ素を含有する反応性置換基、及びその他の水酸基と反応可能の一価置換基が挙げられ、これらの中でも反応性の点からイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸塩化物基が好ましい。

なお、カルボン酸基は酸無水物であってもよい。また、エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基が好ましい。ケイ素を含有する反応性置換基としては、末端にSiH基、SiOH基等を有するものが挙げられる。

更に、上記イソシアネート基、エポキシ基等の水酸基との反応性基は、直接R²Oのオキシアルキレン基に結合していてもよく、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基、NH基、N(C₂H₅)基、N(C₂H₅)基等の窒素含有基、SO₂基等が介在してもよい、好ましくは炭素数1～10、特に1～6のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基などを介してR²Oのオキシアルキレン基に結合してもよい。

例えば、このような置換基Aを持つポリオキシアルキレン基として、ポリオキシアルキレン基の末端水酸基にポリイソシアネート化合物

を反応させた物質も使用できる。この場合、イソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物が使用できる。例えば、下記反応で得られるような化合物が使用できる。



R²Oは炭素数2～5のオキシアルキレン基、例えば—CH₂CH₂O—、—CH₂CH₂CH₂O—、—CH₂CH(CH₃)O—、—CH₂CH(CH₂CH₃)O—、—CH₂CH₂CH₂CH₂O—などが挙げられる。mはオキシアルキレン基の付加モル数を示し、この付加モル数(m)は好ましくは1～100、より好ましくは1～50である。

この場合、上記式(R²O)_mで示されるポリオキシアルキレン鎖としては、特にポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、又はポリエチレンオキシド(EO)/ポリプロピレンオキシド(PO)共重合体鎖が好ましい。これらポリオキシアルキレン鎖の重量平均分子量は好ましくは100～3000、より好ましくは室温で液体状態になる分子領域である重量平均分子量200～1000の範囲のものが好ましい。

R³は片末端封鎖基であり、水素原子又は炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基、又はR⁴CO-基（R⁴は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基）を示す。

上記炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、
5 例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基
、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基
、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基
等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基
、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキ
10 ル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテ
ニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアル
ケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、
塩素等のハロゲン原子、シアノ基、水酸基、H(OR²)_z-基（R²
15 は炭素数2～4のアルキレン基、zは1～100の整数）、アミノ基
、アミノアルキル基、ホスホノ基などで置換したもの、例えば、シア
ノエチル基、シアノベンジル基、その他のアルキル基にシアノ基が結
合した置換基、クロロメチル基、クロロプロピル基、ブロモエチル基
、トリフロロプロピル基等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2
種以上を組み合わせて用いることができる。なお、一価炭化水素基と
20 しては、炭素数1～8のものが好ましい。

R⁴CO-基としては、例えばR⁴は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくはR⁴はシアノ基で置換されていてもよいアルキル基又はフェニル基であり、アシル基、ベンゾイル基、シアノベンゾイル基などが好ましい。

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と上記水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物との反応は、上記オキシラン化合物の場合と同様に行うことができる。

なお、ポリビニルアルコールと水酸基との反応性を有する置換基を

末端に有するポリオキシアルキレン化合物との反応比は、モル比で好ましくは1：1～1：20、より好ましくは1：1～1：10である。

本発明のポリビニルアルコール単位にオキシアルキレン含有基を導入した高分子化合物の構造は、¹³C-NMRにより確認することができる。例えば、ポリビニルアルコールにグリシドールを反応させてなるジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを¹³C-NMR(Variian VXR 300 NMR spectrometerを用い、溶媒D₂OでDEPT測定)で測定した場合、図1に示すように、PVA由来のピークとグリシドール由来のジヒドロキシプロピル基のピークが認められる。

この場合、本発明のオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物が、どれだけのオキシアルキレン基を有しているかという分析は、NMRや元素分析など種々の方法で測定可能であるが、仕込みポリマーと反応により生成したポリマーの重量増加から求める方法が簡便である。例えば、収量から求める方法は、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の仕込み量と反応により得られたオキシアルキレン基を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の重量を正確に測定し、その差から導入されたオキシアルキレン鎖の量(平均モル置換度)を上述したようにして求めることができる。

この平均モル置換度(MS)は、ビニルアルコール単位当たり何モルのオキシアルキレン基が導入されているかを示す指標であり、本発明の高分子化合物において、平均モル置換度は0.3以上であることが必要であり、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上、更に好ましくは1.0以上であることが好ましい。この場合、平均モル置換度の上限値は特に制限されないが、高くて20以下であることが好ましい。平均モル置換度が小さすぎるとイオン導電性塩が溶解せず、イオンの移動度も低く、イオン導電性が低い値となってしまう

おそれがあり、一方、ある程度以上高くなればイオン導電性塩の溶解性や移動度は変わらなくなるので、大きすぎても無駄になる。

本発明のオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、その平均重合度の大小により、室温（20℃）
5 で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、平均重合度の大きなものほど、室温（20℃）で流動性の低い、いわば固体（軟性ペースト固体）と呼べるものとなる。

また、本発明の高分子化合物は、平均重合度の大小に拘わらず、直鎖状ポリマーではなく、高度に分岐した分子鎖の絡み合いによるアモ
10 ルファス（無定形）ポリマーである。これは、図2に示すように、広角X線回折の結果から結晶の存在を示唆するピークは見られないことによって認められる。

次に、本発明のオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中の水酸基（ポリビニルアルコール
15 単位由来の残存水酸基、及び導入されたオキシアルキレン含有基由來の水酸基の合計）の一部又は全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基、R¹C
O—基（R¹は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基）、
R¹₃Si—基（R¹は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基及
20 びリン原子を有する基から選ばれる1種又は2種以上の一価の置換基により封鎖し、水酸基封鎖ポリマー誘導体を得ることができる。

この場合、上記置換基によるオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の水酸基の封鎖には、①高濃度にイオン導電性塩を含むポリマーにおいて、低誘電率の高分子マトリックス中では解離したカチオンと対アニオンの再結合が生じやすく、導電性の低下が生じるが、高分子マトリックスの極性を上げるとイオンの会合が起こりにくくなるので、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の水酸基に極性基を導入することにより、マトリックス高分子の誘電率を上げる目的と、②高分
25

子電解質用ポリマーに疎水性、難燃性などの優れた特性を付与する目的とがある。

上記①高分子化合物の誘電率を上げるために、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と水酸基反応性の化合物とを反応させることにより、この高分子化合物の水酸基を高極性の置換基で封鎖する。

このような高極性の置換基としては、特に制限されるものではないが、イオン性の置換基より中性の置換基の方が好ましく、例えば、炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基、 R^1CO- 基（ R^1 は上記と同じ）などが挙げられる。また、必要によってはアミノ基、アルキルアミノ基などで封鎖することもできる。

一方、②高分子化合物に疎水性、難燃性を付与する場合には、上記高分子化合物の水酸基をハロゲン原子、 R^1_3Si- 基（ R^1 は上記と同じ）、リン原子を有する基などで封鎖する。

ここで、上記置換基について具体的に説明すると、ハロゲン原子としてはフッ素、臭素、塩素等が挙げられ、炭素数1～10（好ましくは1～8）の非置換又は置換の一価炭化水素基としては上記と同様のものを例示することができる。また、 R^1 としては R^4 と同様のものが挙げられる。

R^1_3Si- 基としては、 R^1 が炭素数1～10（好ましくは1～6）の上記と同様の非置換又は置換一価炭化水素基であるものが挙げられ、好ましくは R^1 はアルキル基であり、トリアルキルシリル基、中でもトリメチルシリル基が好ましい。

また、上記置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、リン原子を有する基などであってもよい。

ここで、上記置換基による末端封鎖率は10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは50モル%以上、更に好ましくは90モル%以上であり、実質的に総ての末端を上記置換基にて封鎖する（封鎖率約100モル%）こともできる。

なお、ポリマー分子鎖の総ての末端水酸基をハロゲン原子、 R^1_3 Si-基、リン原子を有する基で封鎖すると、ポリマー自体のイオン導電性塩溶解能力が低下する場合があるので、溶解性の程度を考慮しつつ、適当量の置換基を導入する必要がある。具体的には全末端（水酸基）に対して 10～95 モル%、好ましくは 50～95 モル%、更に好ましくは 50～90 モル% である。

本発明においては、上記置換基の中でも、特にシアノ基置換一価炭化水素基が好ましく、具体的にはシアノエチル基、シアノベンジル基、シアノベンゾイル基、その他のアルキル基にシアノ基が結合した置換基などが挙げられる。

なお、シアノエチル基等のシアノ基置換一価炭化水素基とトリメチルシリル基等の R^1_3 Si-基とを組み合わせることも好適であり、この場合、両者の割合はシアノ基置換一価炭化水素基を分子鎖の全末端（水酸基）の 70～97 モル%、好ましくは 90～97 モル%、 R^1_3 Si-基を全末端（水酸基）の 30～3 モル%、好ましくは 10～3 モル% である。このようにシアノ基置換一価炭化水素基と R^1_3 Si-基とを組み合わせて導入したポリマー誘導体は、優れた導電性と疎水性を併せ持つものである。

このような置換基でオキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の分子鎖を封鎖（導入）する方法としては、シアノエチル基を導入する場合には、例えば、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物をジオキサンとアクリロニトリルとに混合し、この混合溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加して、攪拌しながら反応させることにより、側鎖の一部又は全部にシアノエチル基を導入したシアノエチル化ポリマー誘導体を得ることができる。

アセチル基を導入する場合には、例えば、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物を酢酸と塩化メチレンに混合し、この混合溶液に過塩素酸水溶液と無水酢酸を加え、室

温で攪拌させ、反応液を冷水に注下して析出した沈殿を採取し、得られた沈殿をアセトンに溶解して再び水に投入する。炭酸水素ナトリウムを加えて中和した後、濾過する。沈殿を集めて水と共に透析チューブに入れ、イオン交換水で透析し、沈殿を集めて水洗し、減圧乾燥することによりアセチル化ポリマー誘導体を得ることができる。

シアノベンゾイル基を導入する場合には、例えば、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物をジオキサンと混合し、ピリジンを添加し、続いてシアノベンゾイルクロライドをジオキサンに溶解させた溶液を滴下する。その後、溶液を所定の温度で反応させ、反応物をメタノール：水 = 3 : 4 の溶液に注下し、析出した沈殿を採取する。沈殿を N, N-ジメチルスルホキシドに溶解して、透析チューブに入れ、透析し、沈殿を集めて水洗し、減圧乾燥することによりシアノベンゾイル化ポリマー誘導体を得ることができる。

トリメチルシリル基を導入する場合には、例えば、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物をジメチルアセトアミドに溶解し、この溶液にビス（トリメチルシリル）アセトアミドを加えて、室温で攪拌反応させ、反応液を氷水で冷却し、冷却したメタノール：水 = 4 : 1 溶液に注下する。析出した沈殿物を濾別して、濾過物をアセトアミドに溶解し、濾紙で濾過した後、溶液を減圧乾燥することによりトリメチルシリル化ポリマー誘導体を得ることができる。

なお、その他の置換基も末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

次に、上記の方法により得られる本発明の (A) オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物又はその分子中の水酸基の一部又は全部が封鎖されたポリマー誘導体（高分子電解質用ポリマー）に対して、(B) イオン導電性塩を添加することによりイオン導電性を付与する。

上記（B）成分のイオン導電性塩としては、通常の電気化学素子用に用いられているものであれば特に制限なく使用することができ、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃COO、NaClO₄、NaBF₄、NaSCN、KBF₄、Mg(ClO₄)₂、Mg(BF₄)₂、(C₄H₉)₄NBF₄、(C₂H₅)₄NBF₄、(C₄H₉)₄NClO₄、LiN(CF₃SO₂)₂、Et₄NPF₆（Etはエチル基）等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

この（B）成分のイオン導電性塩の配合量は、使用するイオン導電性塩の種類、高分子電解質用ポリマーの分子量、封鎖する置換基の種類などにより異なり、一概には規定できないが、通常、高分子電解質用ポリマー100重量部に対してイオン導電性塩を5～1000重量部、好ましくは10～500重量部、より好ましくは10～100重量部、更に好ましくは10～50重量部である。イオン導電性塩の配合量が少なすぎるとイオン導電体の濃度が希薄となり、導電性が実用上低すぎる結果となる場合がある。一方、多すぎると高分子のマトリックスのイオン導電性塩に対する溶解能力を超えてしまい、塩類の析出が生じる場合がある。

なお、本発明のイオン導電性高分子電解質用組成物には、上記（A）、（B）成分以外にも、イオン導電性塩を溶解することができる溶媒を常用量配合することができる。このような溶媒としては、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、メチルジグライム、メチルトリグライム、メチルテトラグライム、エチルグライム、エチルジグライム、ブチルジグライム等、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルピトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルピトール等）などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサン等の複素環式エーテル

、 γ -アーブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1、3-オキサソリジン-2-オン、3-エチル-1、3-オキサソリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電気化學素子に一般に使用される溶剤である水、アルコール溶剤（メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1、4-ブタンジオール、グリセリン等）、ポリオキシアルキレンポリオール（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリオキシエチレン・オキシプロピレングリコール、並びにこれらの2種以上の併用）、アミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等）、イミダゾリジノン溶剤（1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独で或いは2種以上を混合して用いることもできる。

本発明の高分子電解質用組成物は、室温（20℃）で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、平均重合度の大きなものほど、室温（20℃）で流動性の低い、いわば固体（軟性ペースト固体）である。

本発明のイオン導電性高分子電解質用組成物は、イオン導電性塩が高分子中で完全解離していることが認められ（図2のX線図参照）、交流インピーダンス法により導電率測定した結果によると、上記高分子電解質用ポリマー100重量部に対しイオン導電性塩を9～15重量部程度含む場合、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm程度の高い導電性を示すものである。

本発明の高分子化合物（バインダー樹脂）及びイオン導電性高分子電解質用組成物は、JIS K 6854（1994）に準拠した接着剤の剥離接着強さ試験方法の規格に基づく方法で測定した場合の接着

強度が、好ましくは0.1kN/m以上、より好ましくは0.2kN/m以上、更に好ましくは0.4kN/m以上の高い接着力を示すものである。

このように、本発明の高分子電解質用組成物は、イオン導電性塩を高濃度に添加しても結晶化せず非晶質であり、また、ポリオキシアルキレン分率が高いために金属イオンが分子内をスムーズに移動し得ると共に、高い接着強度を備えているので、特にフィルム電池等の固体高分子電解質及びバインダーポリマーとして好適なものである。

なお、本発明の高分子電解質用組成物においては、平均重合度の小さい高分子化合物を使う場合は、液体の高分子電解質となるが、十分に平均重合度の大きい高分子化合物を用いれば、固体の高分子電解質となり、いずれも高いイオン導電性と高い粘着性を有するものである。この場合、固体といえども塑性変形しやすいゴム状固体であるため、応力変形しやすく、容易にフィルムシート状に形成することができるものである。

このイオン導電性固体高分子電解質は、高いイオン導電性と高い粘着性を有し、固体電解質としての役割以外に、正極と負極の間に配置され、正負両極を強固に接着する機能を果たし、フィルム電池等の各種二次電池等の固体電解質として好適なものである。

上記イオン導電性固体高分子電解質を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケータロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いて、均一な厚みに塗布し、フィルム状の固体電解質層を得ることができる。

次に、本発明の二次電池は、正極と、負極と、固体高分子電解質層とから構成され、上記固体高分子電解質層として本発明のイオン導電性高分子電解質用組成物を用い、これを正極と負極との間に介在させてなるものである。

この場合、正極として本発明のバインダー樹脂と正極活性物質とを混

合してなる正極ドープ液を正極集電体上に塗布した複合正極を用いると共に、リチウム箔からなる負極、又は本発明のバインダー樹脂と負極活物質とを混合してなる負極ドープ液を負極集電体上に塗布した複合負極との間に本発明のイオン導電性高分子電解質用組成物からなる固体高分子電解質層を介在させてなることが好ましい。

ここで、上記正極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定され、例えばリチウム二次電池の正極とする場合には、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_4 等のI族金属化合物、 TiS 、 SiO_2 、 SnO 等のIV族金属化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等のV族金属化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等のVI族金属化合物、 MnO_2 、 Mn_2O_4 等のVII族金属化合物、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_2 等のVIII族金属化合物、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物などが挙げられる。

また、リチウムイオン二次電池の場合には、正極活物質として、リチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物又はリチウムイオン含有カルコゲン化合物などが用いられる。

上記リチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物としては、例えば FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等が挙げられる。

上記リチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えば LiCO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、 Co 、 Mn 、 Ti 、 Cr 、 V 、 Al 、 Sn 、 Pb 、 Zn から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）などが挙げられる。

これら正極活物質は、イオン導電性固体高分子電解質、接着剤（バ

インダー)、導電剤などを添加した複合正極として用いることができる。この場合、イオン導電性固体高分子電解質及び結着剤としては本発明のイオン導電性固体高分子電解質及びバインダー樹脂を用いることが好ましい。また、導電剤としてはアセチレンブラック、天然黒鉛などが挙げられる。

また、複合正極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケータロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーターなどの手段を用いて均一な厚みに形成することが望ましい。

上記負極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定され、例えばリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池の負極として用いる場合には、アルカリ金属、アルカリ合金、炭素材料、上記正極活物質と同じ材料等を用いることができる。

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

また、炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コーケス、ガラス状炭素、炭素繊維、又はこれらの焼結体等が挙げられる。

これら負極活物質は、単独で用いることが可能である材料もあるが、通常はイオン導電性固体高分子電解質、結着剤、導電剤等を添加した複合負極として用いることが好ましい。この場合、イオン導電性固体高分子電解質及び結着剤としては本発明のイオン導電性固体高分子電解質及びバインダー樹脂を用いることが好ましい。また、導電剤としてはアセチレンブラック、天然黒鉛などが挙げられる。

上記複合負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケータロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等

の手段を用いて均一な厚みにすることができる。

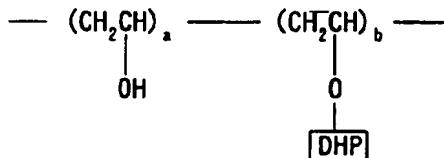
このように本発明の二次電池を構成する正極と負極とイオン導電性固体高分子電解質層のバインダーとして本発明のバインダー樹脂を用いることにより、粉体状の正負極活性物質を強固に結合させることができると共に、バインダー樹脂と固体高分子電解質とが同じ組成であるため電極／固体電解質の界面抵抗を下げることができ、高いイオン導電性と電極と固体電解質とが強固に接着した優れた性能を有するフィルム電池、特にリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等の各種二次電池が得られるものである。

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[実施例 1]

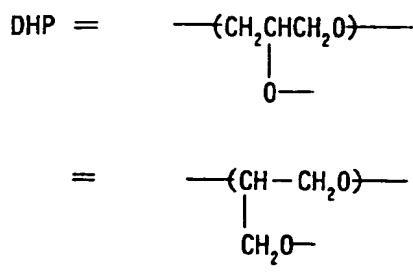
攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500、ビニルアルコール分率 = 98 %以上）10重量部とアセトン 70重量部を仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1.81重量部を水 2.5重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液にグリシドール 67重量部をアセトン 100重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50℃で 8 時間攪拌、反応させた。反応終了後、攪拌を止めるとポリマーが沈降してくるので、その沈降物を集めて水 400重量部に溶解し、酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 22.50重量部であった。

反応生成物の分子構造を図示すると、下記のように表せる。



ここで、DHP は、グリシドールが付加することによって生じたジヒドロキシプロピル基であり、その構造を図示すれば、下記のいずれ

かの結合で連なったオリゴマー鎖である。



仕込みの P V A 重量と得られる生成物の重量からモル置換度を算出すると、下記の通りである。

P V A の単位分子量

n 個のグリシドールが付加した P V A の単位分子量

$$= \frac{44}{44 + 74n}$$

$$= \frac{10 \quad (\text{仕込み重量})}{22.50 \quad (\text{生成物の重量})}$$

$$n = 0.74$$

5

従って、収量から計算した平均モル置換度 (M S) は 0.74 である。

一方、図 1 に ^{13}C - N M R スペクトル (Varian VXR 300 N M R spectrometer を用い、溶媒 D_2O で D E P T 測定) を示す。

未反応の P V A 由来の $-\text{C}^*\text{H}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H}-$ ユニットの C^* カーボンシグナル強度 (A) と、その他のカーボンシグナル強度 (C) の比較から求めた平均モル置換度 (M S) は 0.95 であった。

更に、(A) と (C) のシグナル強度を比較することにより、未反応の $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{H})-$ ユニット分率を求めると、未反応

分率は 0.57 であった。

従つて、上記式において、 $a = 0.57$ 、 $b = 0.43$ である。

即ち、DHP鎖の平均長さ (L) は、 $L = MS / b = 2.21$ となる。

5 [実施例 2]

グリシドールを 134 重量部使用した以外は実施例 1 と同様にして、ジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを作成した。収量は 33.04 重量部であり、収量から計算した導入されたジヒドロキシプロピルユニットの平均のモル置換度 (MS) は 1.37 であった。

10 一方、NMRからの MS は 1.49 であった。また、 $a : b = 0.6 : 0.4$ であり、 $L = 3.73$ であった。

[実施例 3]

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500、ビニルアルコール分率 = 98%以上）10 重量部とジメチルスルホキシド 150 重量部を仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1.81 重量部を水 2.5 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液にグリシドール 67 重量部をジメチルスルホキシド 100 重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50℃で 8 時間攪拌、反応させた。反応終了後、均一な溶液となっているので、水で希釈して酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 30.01 重量部であり、収量から計算した導入されたジヒドロキシプロピルユニットの平均のモル置換度 (MS) は 1.19 であった。

20 NMRからの MS は 1.23、 $a : b = 0.58 : 0.42$ であり、 $L = 2.93$ であった。

[実施例 4]

グリシドールの代わりにプロピレンオキシドを 53 重量部使用した以外は実施例 3 と同様にして、ヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 24.63 重量部であり、収量から計算した導

入されたヒドロキシプロピルユニットの平均のモル置換度（M S）は 1.11 であった。なお、MS は以下の式から算出できる。

PVAの単位分子量

n 個のプロピレンオキシドの付加した PVA 誘導体の単位分子量

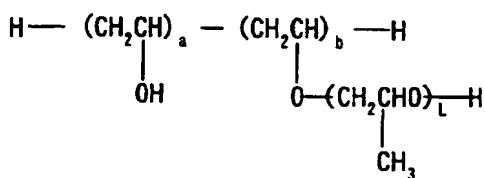
$$= \frac{44}{44 + 58n}$$

$$= \frac{\text{仕込み PVA 重量}}{\text{生成物の重量}}$$

$$\frac{44}{44 + 58n} = \frac{10}{24.63}$$

$$n = 1.11$$

この構造式は下記の通りである。NMR より求めた MS は 1.3、
a : b = 0.61 : 0.39 であり、従って L = 3.33 であった。

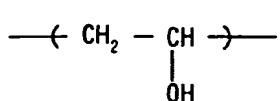


[実施例 5]

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500、ビニルアルコール分率 = 98% 以上）10 重量部とジオキサン 150 重量部を仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1.81 重量部を水 2.5 重量部に溶解した水溶液を徐々に添加し、室温で 1 時間攪拌した。この溶液にフェノール（EO）、グリシジルエーテル（ナガセ化成工業株式会社製、デナコール EX-145）84 重量部を徐々に添加し、50℃で 8 時間攪拌、反応させた。反応終了後、攪拌を止めるとポリマーが沈降してくるので、その沈降物を集めて水 400 重量部に溶解し、酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥して

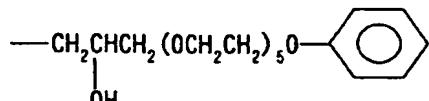
フェノール（EO）₅が付加したポリマー 53.72 重量部を得た。収量から計算した（EO）₅の導入量は 0.52、MS は 2.6 であった。なお、MS は以下の式から算出できる。

PVA の単位分子量



44

フェノール（EO）₅の分子量



371

PVA の単位分子量

n 個のフェノール（EO）₅が付加した PVA 誘導体の単位分子量

$$= \frac{44}{44 + 370n}$$

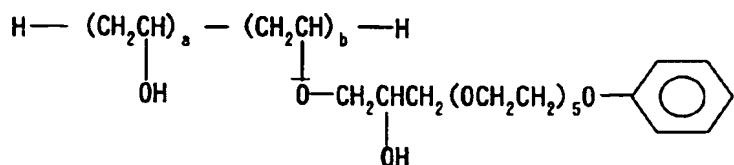
$$= \frac{\text{仕込み重量}}{\text{生成物の重量}}$$

$$\frac{44}{44 + 370n} = \frac{10}{53.72}$$

$$n = 0.52$$

$$MS = 0.52 \times 5 = 2.6$$

反応生成物の構造式を下記に示す。NMR より求めたエチレンオキシドユニットの平均のモル置換度 (MS) は 2.6 であった。



$$(a : b = 0.48 : 0.52)$$

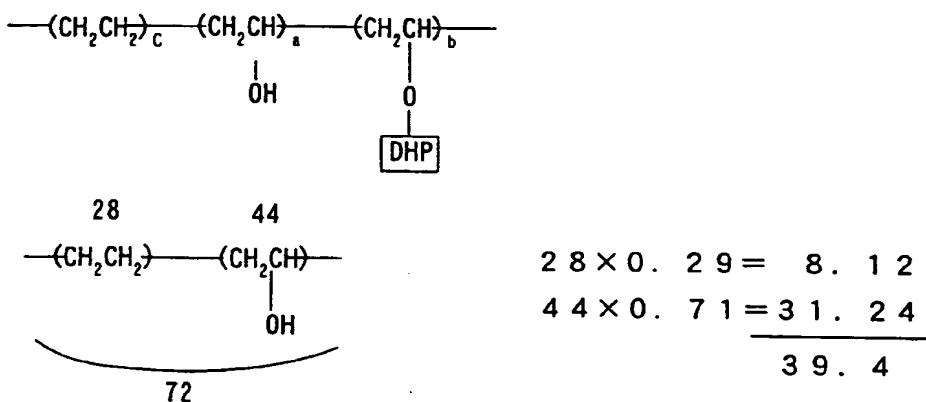
[実施例 6]

攪拌羽根を装着した反応容器に部分ケン化ポリビニルアセテート (

平均重合度 500, ビニルアルコール分率 = 77%) 10 重量部とジメチルスルホキシド 150 重量部を仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 9. 1 重量部を水 10 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液にグリシドール 67 重量部をジメチルスルホキシド 100 重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50℃で 8 時間攪拌、反応させた。反応終了後、均一な溶液となっているので、水で希釈して酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 23.45 重量部であり、収量から計算した導入されたジヒドロキシプロピルユニットの平均のモル置換度 (MS) は 0.8 であった。
NMR からの MS は 0.98, a : b = 0.48 : 0.52 であり、L = 1.88 であった。

[実施例 7]

攪拌羽根を装着した反応容器にポリエチレンビニルアルコール (平均重合度 400, ビニルアルコール分率 = 71%) 10 重量部とジメチルスルホキシド 100 重量部を仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1.29 重量部を水 7.3 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液にグリシドール 47.8 重量部をジメチルスルホキシド 40 重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50℃で 8 時間攪拌、反応させた。反応終了後、均一な溶液となっているので、水で希釈して酢酸で中和した後、透析精製し、精製した溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリエチレンビニルアルコールを得た。収量は 25.0 重量部であり、収量から計算した導入されたジヒドロキシプロピルユニットの平均のモル置換度 (MS) は 0.8 であった。なお、MS は以下の式から算出できる。

EVAの単位分子量n個のグリシドールが付加したEVA誘導体の単位分子量

$$= \frac{39.4}{39.4 + 74n}$$

$$= \frac{\text{仕込み重量}}{\text{生成物の重量}}$$

$$\frac{39.4}{39.4 + 74n} = \frac{10}{25.0}$$

$$n = 0.8$$

NMRからのMSは0.82であった。PVAユニットの部分の反応率は、c:a:b = 0.29:0.53:0.18であった。これより、L = 4.44であることがわかった。

表 1

	原料ポリマー (平均重合度)	PVA単位の分率	反応試薬	収量から求めた モル置換度
実施例1	PVA (500)	98%以上	グリシドール	0.74
実施例2	PVA (500)	98%以上	グリシドール	1.37
実施例3	PVA (500)	98%以上	グリシドール	1.19
実施例4	PVA (500)	98%以上	プロピレンオキシド	1.11
実施例5	PVA (500)	98%以上	フェノール(EO) ₅ グリシ ジルエーテル	2.6
実施例6	部分ケン化ポリビニ ルアセテート(500)	77%	グリシドール	0.8
実施例7	ポリエチレンビニルア ルコール(400)	71%	グリシドール	0.8

[実施例 8] シアノエチル化

実施例 1 で得られたポリマー 3 重量部をジオキサン 20 重量部とアクリロニトリル 14 重量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム 0.16 重量部を 1 重量部の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて、25℃で 10 時間攪拌した。次に、イオン交換樹脂（商品名；アンバーライト I R C - 76, オルガノ株式会社製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に 50 重量部のアセトンを加えて不溶部を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたポリマー誘導体を得た。このポリマー誘導体を減圧乾燥して導電性測定に使用した。なお、得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率 100%）ことが確認できた。

[実施例 9～14] シアノエチル化

実施例 8 と全く同様にして、実施例 2～7 のポリマーをシアノエチル化し、実施例 9～14 のシアノエチル化ポリマー誘導体を作成した。なお、これら得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率 100%）ことが確認できた。

[実施例 15～21]

次に、得られた実施例 8～14 のシアノエチル化ポリマー誘導体と過塩素酸リチウムをテトラヒドロフランに溶解させた。この際、過塩素酸リチウム 1 モルに対して過塩素酸リチウム重量 + ポリマー誘導体重量 = 1 kg となるように仕込んだ。この溶液を減圧下に放置して、テトラヒドロフランを蒸発させることにより、実施例 15～21 のポリマー誘導体・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性高分子電解質用組成物）が得られた。

得られた各組成物について、下記方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断した。広角 X 線測定を行い（図 2 に実施例 8 のポリマー誘導体と過塩素酸リチウムとからなる実施例 15 の組成物（複合体）の X 線図を示す）結晶性を確認した。更に、得られた組成物を 100°C に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 2 に示す。

導電性

導電性を測定する際には、組成物を 200 μm のギャップを有する銅板 2 枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法で測定を行った。

接着強度

J I S K 6 8 5 4 の接着剤の剥離接着強さ試験方法の規格に基づき評価した。具体的には、研磨紙にて表面処理した厚さ 0.6 mm、横幅 25.5 ± 0.2 mm、長さ 300 mm の銅板の被着剤層としてイオン導電性高分子電解質用組成物を塗布して T 型剥離試験片とした。この試験片の両端を固定可能な試験機の把持具に取り付け、測定を

行つた。クロスヘッドの移動速度は $100 \pm 0.2 \text{ mm/min}$ とし、接着部分の残りが約 10 mm になるまで続けた。測定結果は最適直線法で処理し、得られた剥離荷重から剥離接着強さを J I S Z 8401 に従って求めた。

5 [比較例 1]

ポリマーとして重量平均分子量 2000 のポリエチレングリコール (PEG 2000) を用いた以外は実施例 15 と同様の方法で、ポリエチレングリコール・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性高分子電解質用組成物）を作成した。

10 得られた複合体について、下記の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断した。広角 X 線測定を行い結晶性を確認した。更に、得られた複合体を 100°C に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 3 に示す。

[比較例 2]

15 ポリマーとしてヒドロキシプロピルセルロースを用いた以外は実施例 15 と同様の方法で、ヒドロキシプロピルセルロース・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性高分子電解質用組成物）を作成した。

20 得られた複合体について、下記の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断した。広角 X 線測定を行い結晶性を確認した。更に、得られた複合体を 100°C に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 3 に示す。

[比較例 3]

25 ポリマーとしてシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを用いた以外は実施例 15 と同様の方法で、シアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロース・過塩素酸リチウム複合体（イオン導電性高分子電解質用組成物）を作成した。

得られた複合体について、下記の方法により導電性及び接着強度を測定した。また、室温での状態を目視により判断した。広角 X 線測定を行い結晶性を確認した。更に、得られた複合体を 100°C に 5 時間

放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表3に示す。

表 2

	導電性 (S/cm)	接着強度 (kN/m)	結晶性	室温での状態	蒸発に伴う重量減少
実施例15	5.2×10^{-4}	0.74	非晶	ゴム状固体	0.1%以下
実施例16	2.23×10^{-4}	0.72	非晶	ゴム状固体	0.1%以下
実施例17	1.2×10^{-4}	0.7	非晶	ゴム状固体	0.1%以下
実施例18	1.57×10^{-4}	0.82	非晶	ゴム状固体	0.1%以下
実施例19	0.88×10^{-4}	0.83	非晶	ゴム状固体	0.1%以下
実施例20	0.78×10^{-4}	0.56	非晶	ゴム状固体	0.1%以下
実施例21	1.1×10^{-4}	0.43	非晶	ゴム状固体	0.1%以下

表 3

	比較例		
	1	2	3
導電性(S/cm)	8.2×10^{-6}	7.0×10^{-6}	6×10^{-4}
接着強度(kN/m)	<0.01 測定不能	<0.01 測定不能	<0.1 接着力弱い
結晶性	結晶	半結晶	非晶
室温での状態	固体	固体	ゴム状固体
蒸発に伴う重量減少	0.1%以下	0.1%以下	0.1%以下

5

本発明の高分子化合物にイオン導電性塩を添加したイオン導電性高分子電解質用組成物は、高いイオン導電性と高い粘着性を有し、特にフィルム電池等の固体高分子電解質及びバインダーポリマーとして好適なものである。

10

[実施例22] イオン導電性固体高分子電解質フィルム電池の製造

正極は、正極ドープ液としてLiCO₂とケッテンブラックを90:10の重量比率で混合した粉体を実施例8のポリマー誘導体(I液)に、該ポリマー誘導体:粉体=1:10の重量比で混合し、希

釀溶剤として適当量のN-メチルピロリドンを加え正極用ドープ液を得た。この正極用ドープ液をアルミニウム箔からなる正極集電体の上にドクターナイフアプリケーターを用いてキャストした後、80℃で1時間放置し、半固体状態のシート状複合正極を作成した。

5 また、負極はリチウム箔を用い、このリチウム箔をステンレス集電体上に圧着した。

次に、負極リチウム箔の表面に実施例15のイオン導電性高分子電解質用組成物（II液）をやや過剰気味に配置した。この上にシート状複合正極を負極リチウム箔と対向するように重ね合わせた後、複合10正極表面と負極リチウム箔表面とのギャップが25μmとなるように圧力をかけ、この状態で電極全体を約80℃で6時間放置し、硬化させた。

これにより、シート状複合正極と負極リチウム箔との間に配置した実施例15のイオン導電性高分子電解質用組成物（II液）が熱重合15して、固体高分子電解質層が形成され、イオン導電性固体高分子電解質フィルム電池が得られた。

得られたフィルム電池は、〔アルミニウム箔／複合正極／II液の硬化物／リチウム箔／ステンレス集電体〕という構成をとり、充放電可能であり、リチウム二次電池として有効に機能することが認められた。

[実施例23]

負極は、活物質としてグラファイトを用い、実施例8のポリマー誘導体（I液）に、該ポリマー誘導体：活物質=1:9の重量比で混合し、希釀溶剤として適当量のN-メチルピロリドンを加え、負極ドープ液を得た。この負極ドープ液を銅箔からなる負極集電体の上にドクターナイフアプリケーターを用いて、キャストした後、80℃で1時間放置し、半固体状態に作成したシート状複合負極を用いた以外は実施例22と同様の方法でイオン導電性固体高分子電解質フィルム電池を作成した。

得られたフィルム電池は〔アルミニウム箔／複合正極／I I 液の硬化物／複合負極／銅箔〕という構成をとり、充放電可能であり、リチウム電池として有効に機能することが認められた。

請求の範囲

1. 分子中に下記一般式（1）で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなることを特徴とする高分子化合物。



（式中、nは20以上の数を示す。）

2. 上記オキシアルキレン含有基が、上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物にエチレンオキシド、プロピレンオキシド及びグリシドールから選ばれる1種以上のオキシラン化合物を反応させることにより導入されたものである請求の範囲第1項記載の高分子化合物。

3. 上記オキシアルキレン含有基が、上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物に末端に水酸基との反応性を持つ置換基を有するポリオキシアルキレン化合物を反応させることにより導入されたものである請求の範囲第1項記載の高分子化合物。

4. 上記ポリオキシアルキレン化合物の水酸基反応性置換基が、イソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボン酸塩化物基、エステル基、アミド基、ハロゲン原子、ケイ素を含有する反応性置換基のいずれかである請求の範囲第3項記載の高分子化合物。

5. 上記高分子化合物のポリビニルアルコール単位の残りの水酸基を含む分子中の水酸基の一部又は全部がハロゲン原子、炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基、R¹CO-基（R¹は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基）、R¹₃Si-基（R¹は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基及びリン原子を有する基から選ばれる1種又は2種以上の一価の置換基によって封鎖された請求の

範囲第1項乃至第4項のいずれか1項記載の高分子化合物。

6. 分子中の水酸基を封鎖する基として少なくともシアノ基置換一価炭化水素基を用いた請求の範囲第5項記載の高分子化合物。

7. 請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか1項記載の高分子化合物からなるバインダー樹脂。

8. J I S K 6 8 5 4 (1994) に準拠した接着強度が0.1 k N/m以上である請求の範囲第7項記載のバインダー樹脂。

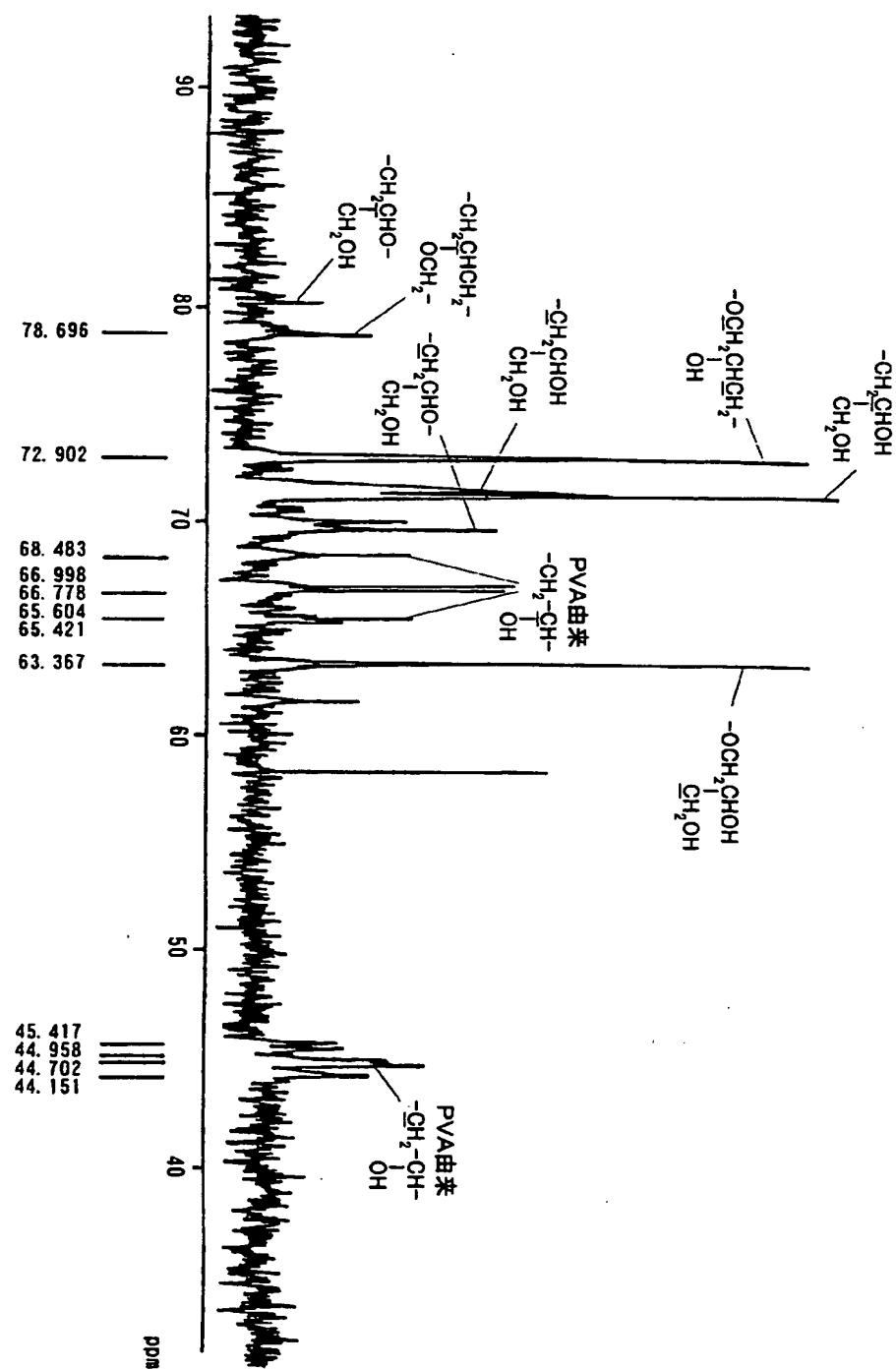
9. 請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか1項記載の高分子化合物と、イオン導電性塩とを主成分とするイオン導電性高分子電解質用組成物。

10. J I S K 6 8 5 4 (1994) に準拠した接着強度が0.1 k N/m以上である請求の範囲第9項記載のイオン導電性高分子電解質用組成物。

11. 正極と、負極と、固体高分子電解質層とから構成される二次電池において、上記固体高分子電解質層として請求の範囲第9項又は第10項記載のイオン導電性高分子電解質用組成物を用い、この層を正極と負極との間に介在させてなることを特徴とする二次電池。

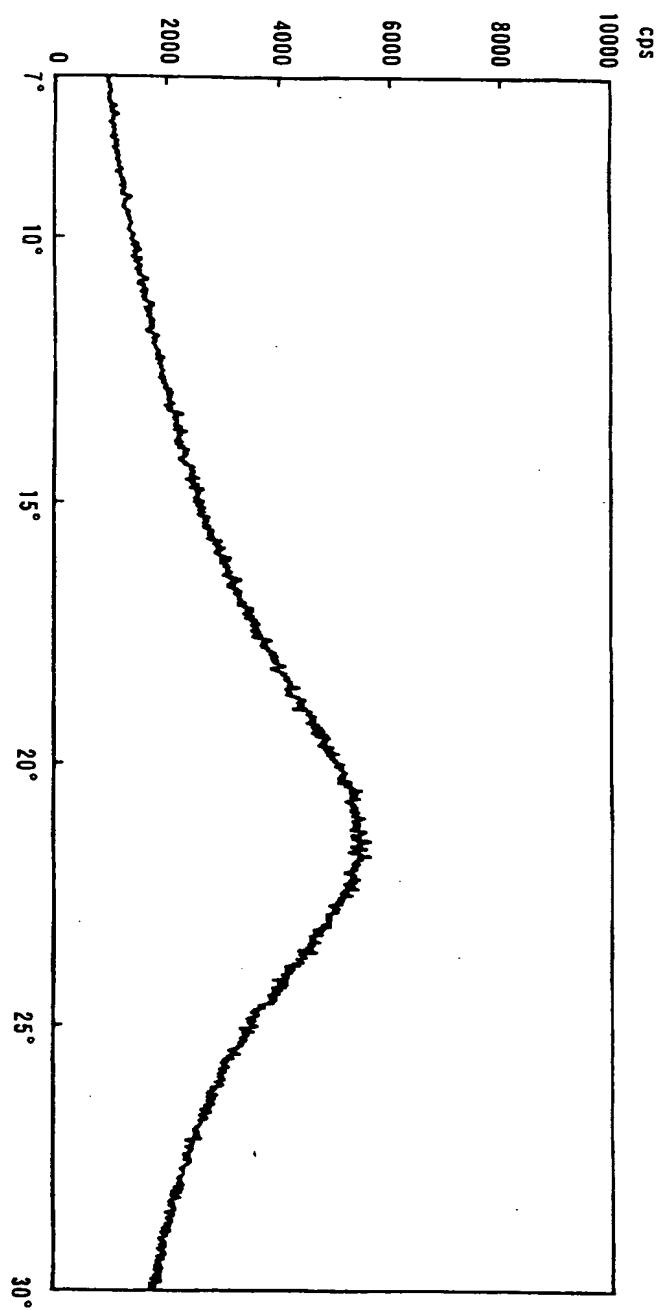
12. 上記正極として請求の範囲第7項又は第8項記載のバインダー樹脂と正極活物質とを混合してなる正極ドープ液を正極集電体上に塗布した複合正極を用いると共に、この複合正極とリチウム箔からなる負極若しくは請求の範囲第7項又は第8項記載のバインダー樹脂と負極活物質とを混合してなる負極ドープ液を負極集電体上に塗布した複合負極との間に請求の範囲第9項又は第10項記載のイオン導電性高分子電解質用組成物を介在させてなる請求の範囲第11項記載の二次電池。

第1図



2 / 2

第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C17 C08F8/00, C08L29/04, C08K3/00, H01B1/06, H01M10/40,
H01M4/62, H01M4/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C17 C08F8/00, C08L29/04, C08K3/00, H01B1/06, H01M10/40,
H01M4/62, H01M4/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-320330, A (Sumitomo Chem. Co., Ltd.), 03 December, 1993 (03.12.93), Claims; implementation example 1 (Family: none)	1-2
X	JP, 10-338714, A (Kao Corporation), 22 December, 1998 (22.11.98), Claims (Family: none)	1-3
EX	JP, 11-279498, A (Hodogaya Chem. Co., Ltd.), 12 October, 1999 (12.10.99), Claims (Family: none)	1-2
A	JP, 6-150941, A (Mitsubishi Cable Ind. Ltd.), 31 May, 1994 (31.05.94), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 4-296347, A (Kuraray Co., Ltd.), 20 October, 1992 (20.10.92), Claims (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2000 (20.06.00)

Date of mailing of the international search report
04 July, 2000 (04.07.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01733

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C08F8/00, C08L29/04, C08K3/00, H01B1/06,
H01M10/40, H01M4/62, H01M4/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C08F8/00, C08L29/04, C08K3/00, H01B1/06,
H01M10/40, H01M4/62, H01M4/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 5-320330, A (住友化学工業株式会社), 3. 12 月. 1993 (03. 12. 93), 特許請求の範囲, 実施例1 (ファミリーなし)	1-2
X	JP, 10-338714, A (花王株式会社), 22. 12月. 1998 (22. 12. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
EX	JP, 11-279498, A (保土谷化学工業株式会社) 12. 10月. 1999 (12. 10. 99) 特許請求の範囲	1-2

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 06. 00

国際調査報告の発送日

04.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 邦彦

4 J 8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01733

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 6-150941, A (三菱電線工業株式会社), 31. 5 月. 1994 (31. 05. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 4-296347, A (株式会社クラレ), 20. 10月. 1992 (20. 10. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12